

## Selektive CH-Einschiebung von freien Arylhalogencarbenen<sup>\*\*\*</sup>

Von Karl Steinbeck und Joachim Klein<sup>\*\*</sup>

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbene haben außer der Eigenschaft, mit olefinischen Doppelbindungen Cyclopropane zu bilden, auch die Fähigkeit, mit CH-Bindungen unter Insertion zu reagieren. Derartige Einschiebungsreaktionen verliefen jedoch meist unspezifisch oder mit sehr geringen Ausbeuten<sup>[1]</sup>. Bei Untersuchungen zur Selektivität von Reaktionen elektrophiler Carbene<sup>[2]</sup> konnten wir zeigen, daß CH-Insertionen von Dichlor- und Dibromcarben (im Zweiphasensystem 50proz. Natronlauge/Halogenoform in Gegenwart von Phasentransfer-Katalysatoren erzeugt<sup>[3]</sup>) selektiv, in vielen Fällen sogar spezifisch, und mit guten bis sehr guten Ausbeuten ablaufen können. Um diese nunmehr präparativ nutzbare Methode zur Herstellung von CC-Bindungen auszubauen, haben wir das Verhalten weiterer elektrophiler Carbene untersucht und berichten hier über erstmals beobachtete selektive CH-Insertionen von Arylhalogencarbenen.

Die Erzeugung von Arylhalogencarbenen durch  $\alpha$ -Eliminierung aus Arylidenhalogeniden (1) gelingt nicht im Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem mit 50proz. Natronlauge. Mit Kalium-*tert*-butylalkoholat<sup>[4]</sup> entstehen nach Moss et al.<sup>[5]</sup> Arylhalogencarbenoide, bei Mitwirkung eines Kronenethers wie [18]Krone-6 dagegen freie Arylhalogencarbone. Wir fanden, daß nur die freien Carbene die erwarteten CH-Insertionsprodukte bilden. Die Arylhalogencarbone reagierten etwa ebenso selektiv wie die Dihalogencarbone. So gelang uns sowohl die Hydroalkylierung von freiem Chlor(phenyl)carben (Aryl =  $C_6H_5$ , X = Cl) mit Cumol bzw. Adamantan zu 1-Chlor-2-methyl-1,2-diphenylpropan (2a) bzw. 1-( $\alpha$ -Chlorbenzyl)adamantan (3a) als auch die Hydroalkoxyalkylierung mit 2-Methyltetrahydrofuran zu 2-( $\alpha$ -Chlorbenzyl)-2-methyltetrahydrofuran (4a) und insbesondere auch die verkappte Hydroacylierung mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3-dioxolan zu 2-( $\alpha$ -Chlorbenzyl)-4,4,5,5-tetramethyl-2-phenyl-1,3-dioxolan (5a), R =  $C_6H_5$  (siehe Tabelle 1).

Dazu wurden (1a), Aryl =  $C_6H_5$ , X = Cl und Base im 1.5fachen Überschuß in Gegenwart von 5 Mol-% [18]Krone-6 bei 80 °C mit dem jeweiligen Substrat im Überschuß umgesetzt. (2a)–(5a) waren die einzigen isolierbaren Reaktionsprodukte. Überschüssiges oder nicht umgesetztes Ausgangsmaterial konnte destillativ abgetrennt werden. Die Struktur der Insertionsprodukte ist durch NMR- und Massenspektren sowie die CH-Analyse gesichert.

Diese Reaktionen lassen sich auf andere Arylhalogencarbone übertragen. So entstehen mit freiem Brom(phenyl)carben aus Benzylidenbromid (1b), Aryl =  $C_6H_5$ , X = Br die  $\alpha$ -Brombenzyl-Einschiebungsprodukte (2b), (3b), (4b), (5b), R =  $C_6H_5$ . Die Verwendung anderer Arylgruppen als Phenyl ist meist nicht sehr günstig, da Substituenten entweder die Acidität von (1) erniedrigen (1. Schritt der  $\alpha$ -Eliminierung erschwert) oder aber die Stabilität des Carbanions erhöhen (2. Schritt der  $\alpha$ -Eliminierung erschwert). Positive Ergebnisse mit freiem Chlor(*p*-tolyl)carben liegen vor.

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Steinbeck [\*\*], Dipl.-Chem. J. Klein  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Neue Adresse: Bayer AG, FE-FWI Q18  
D-5090 Leverkusen

[\*\*\*] 6. Mitteilung der Reihe Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse. –  
5. Mitteilung: K. Steinbeck, J. Chem. Res. 1980, (S) 95; (M) 1163.

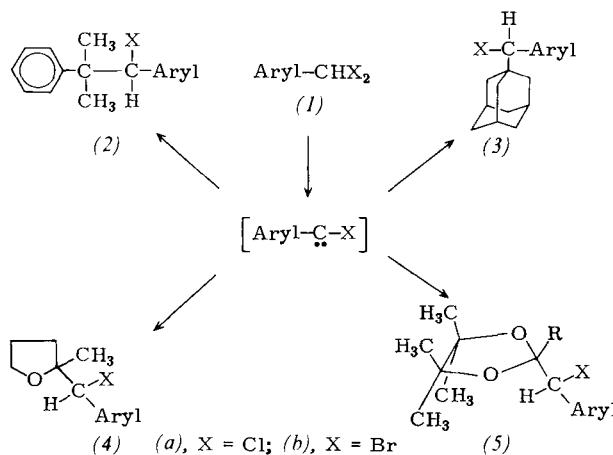


Tabelle 1. Einige Daten der Einschiebungsprodukte (2a)–(5a). Aryl =  $C_6H_5$ , X = Cl.

Verb.	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ -Werte)
(2a)	21	115/0.005		1.35 und 1.45 (2s, 6H), 5.03 (s, 1H), 7.0–7.2 (m, 10H)
(3a)	10		85	1.3–2.1 (m, 15H), 5.75 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)
(4a) [b]	19	95/0.5		1.13 und 1.20 (2s, 3H), 1.40–2.32 (m, 4H), 3.45–3.92 (m, 2H), 4.80 (s, 1H), 7.07–7.40 (m, 5H)
(5a), R = $C_6H_5$	44	130/0.05	77	0.90 und 0.96 (2s, 6H), 1.30 (s, 6H), 5.07 (s, 1H), 7.03–7.63 (m, 10H)

[a] Bezogen auf Benzylidenchlorid (1a). [b] Diastereomerenpaar.

Die beschriebene Methode ermöglicht die selektive Verknüpfung eines elektrophilen Carbens mit reaktiven CH-Verbindungen und führt bei halogenhaltigen Carbenen und 2,4,4,5,5-pentasubstituierten Dioxolanen zu Ketalen von  $\alpha$ -Halogenketonen [Typ (5)] mit definiertem Gehalt und definierter Stellung des Halogens. – Ein Beispiel für die präparative Anwendung der Methode auf weitere elektrophile Carbene ist die selektive CH-Insertion des Carbens 3-Methyl-1,2-butadienyliden (aus 3-Chlor-3-methyl-1-butin im Zweiphasensystem mit 50proz. NaOH erzeugt<sup>[6]</sup>) in die C<sup>2</sup>–H-Bindung von 1,3-Dioxolanen.

### Arbeitsvorschrift

Zu 21 g (0.19 mol) Kalium-*tert*-butylalkoholat, 1.6 g [18]Krone-6 und 80 g Substrat wird bei 80 °C innerhalb von 12 h eine Mischung von 20.5 g (0.125 mol) (1a) und 20 g Substrat getropft. Nach 48 h Rühren bei 80 °C wird mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Destillation der organischen Phase ergibt die Produkte (2a)–(5a) (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 7. September 1979,  
ergänzt am 28. April 1980 [Z 829]

[1] Vgl. hierzu: W. Kirmse: Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964, zit. Lit.

[2] K. Steinbeck, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Aachen 1979; Tetrahedron Lett. 1978, 1103; Chem. Ber. 112, 2402 (1979).

[3] E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 10 (1974); M. Makoza, Pure Appl. Chem. 43, 439 (1975).

[4] S. M. McElvain, P. L. Weyna, J. Am. Chem. Soc. 81, 2579 (1959); R. A. Moss, J. Org. Chem. 27, 2683 (1962).

[5] R. A. Moss, F. G. Pilkiewicz, J. Am. Chem. Soc. 96, 5632 (1974).

[6] S. Julia, D. Michelot, G. Linstrumelle, C. R. Acad. Sci. Ser. C 278, 1523 (1974).